

PCT

世界知的所有権機関

国際事務局



27

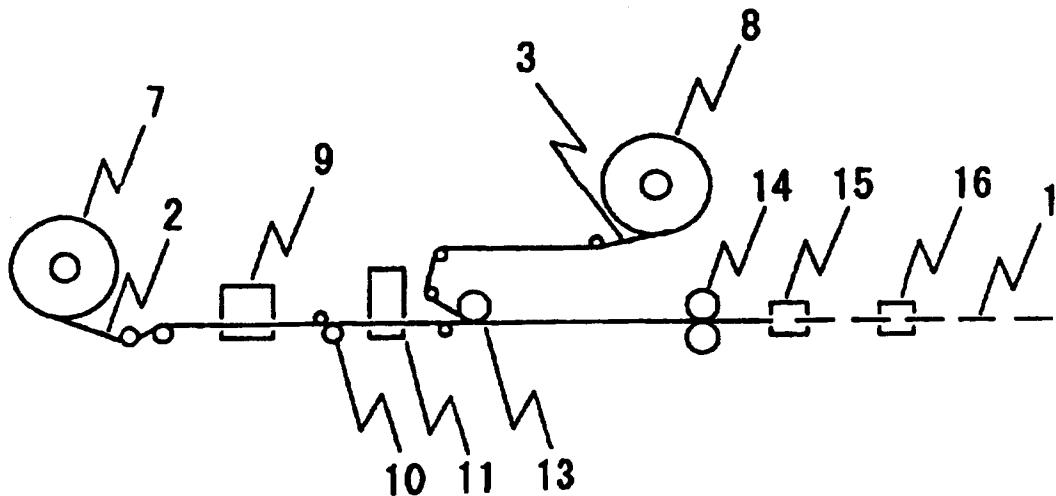
P.

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類6 A61F 7/08	A1	(11) 国際公開番号 WO 96/11654
(21) 国際出願番号 (22) 国際出願日	PCT/JP95/02108 1995年10月13日(13.10.95)	(43) 国際公開日 1996年4月25日(25.04.96)
(30) 優先権データ 特願平6/275824	1994年10月14日(14.10.94)	JP
(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 日本バイオニクス株式会社 (JAPAN PIONICS CO., LTD)[JP/JP] 〒105 東京都港区西新橋1丁目1番3号 Tokyo, (JP)	(81) 指定国 CN, JP, KR, US, 欧州特許(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	添付公開書類 国際調査報告書
(72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 小保彦(KOISO, Yasuhiko)[JP/JP] 我妻直人(WAGATSUMA, Naoto)[JP/JP] 藤沢正幸(FUJISAWA, Masayuki)[JP/JP] 高橋 守(TAKAHASHI, Mamoru)[JP/JP] 〒254 神奈川県平塚市田村5181番地 日本バイオニクス株式会社 平塚研究所内 Kanagawa, (JP)		
(74) 代理人 弁理士 稲葉良幸, 外(INABA, Yoshiyuki et al.) 〒105 東京都港区虎ノ門3丁目5番1号 37森ビル 803号室 TMI総合法律事務所 Tokyo, (JP)		

(54) Title : SHEET TYPE HEATING ELEMENT AND METHOD OF MANUFACTURING THE SAME

(54) 発明の名称 シート状発熱体及びその製造方法



(57) Abstract

The water is deposited on a lower surface of an unwoven cloth having a plurality of voids, and pulverized bodies of a heating composition are scattered and retained on an upper surface of this unwoven cloth, another unwoven cloth having a plurality of voids being laminated on the upper surface of the previously-mentioned unwoven cloth and compressed, water or an aqueous solution of an electrolyte being then sprayed on the resultant product. Thus, the present invention provides a sheet type heating element using a heating composition generating heat without contacting the air, and having impartial distribution of the composition, a small thickness, a flexibility and, moreover, excellent heating characteristics.

(57) 要約

多数の空隙を有する不織布の下面に水を付着させた後、この不織布の上面に発熱組成物の粉体を散布保持させ、この不織布の上面に多数の空隙を有する他の不織布を重ね合わせ圧縮した後、水又は電解質水溶液を散布する。これにより、空気と接触することにより発熱する発熱組成物を用いた発熱体であって、発熱組成物の片寄りがなく、薄型で柔軟性を有し、しかも発熱特性が優れたシート状発熱体を提供する。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AL	アルベニア	DK	デンマーク	LK	スリランカ	PT	ポルトガル
AM	アルメニア	EES	エストニア	LLR	リベリア	PRO	ルーマニア
AT	オーストリア	ESS	スエーデン	LST	レソトニア	RUD	ロシア連邦
AU	オーストラリア	FIR	フィンランド	LT	リトアニア	SDE	スウェーデン
AZB	アゼルバイジャン	FIR	フランス	LUV	ルクセンブルグ	SSG	シンガポール
BAB	バルバドス	GAB	ガボン	LV	ラトヴィア	SI	スロヴェニア
BEE	ベルギー	GBE	イギリス	MC	モナコ	SSN	スロヴァキア共和国
BFG	ブルガリア・ファソ	GEN	グルジア	MD	モルドバ	SZ	セネガル
BGJ	ブルガリア	GNI	ギニア	MG	マダガスカル	TD	スウェーデン
BRY	ベナン	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラビア共和国	TG	チャード
CCAF	ブラジル	HUE	ハンガリー	ML	マリ	TJ	トジキスタン
CCFGH	ベラルーシ	IEST	アイルランド	MN	モンゴル	TM	トルクメニスタン
CCAF	カナダ	ITE	アイスラー	MR	モーリタニア	TR	トリニダード・トバゴ
CCFGH	中央アフリカ共和国	KEG	イタリー	MW	マラウイ	TTA	トクリーライナ
CCFGH	コンゴー	KGP	ケニヤ	MX	メキシコ	UGS	ウガンダ
CCFGH	イスラ	KRP	キルギスタン	NE	ニジェール	UUS	米国
CCFGH	コモロ	KRZ	朝鮮民主主義人民共和国	NL	オランダ	VN	ウズベキスタン共和国
CCFGH	中国	KZ	大韓民国	NO	ノルウェー		
CCFGH	チエコ共和国	KZ	カザフスタン	NZ	ニュージーランド		
DE	ドイツ	L	リヒテンシュタイン	PL	ポーランド		

明細書

シート状発熱体及びその製造方法

発明の関連する技術分野

本発明はシート状発熱体に関し、さらに詳細には発熱組成物の移動、片寄りがなく、薄型で柔軟性を有するシート状発熱体及びその製造方法に関する。

従来の技術

採暖手段の一つとして鉄粉などの被酸化性金属を主成分とし、空気中の酸素と接触して発熱する発熱組成物が通気性を有する袋に収納された発熱体がかいろなどとして広く利用されている。

しかしながら、これらの発熱体は使用が簡単であるという利点はあるが、人体に装着した場合などには、運動時ののみならず、静止状態においても発熱組成物が重力で袋の下方に片寄り、形状変化による違和感を生じるほか、発熱特性自体も変化して性能が低下するという問題点がある。

これらの欠点を改善するための手段の一つとして、発熱組成物を支持体などに保持または挟持させてシート状とする種々の試みがなされている。

例えば、①発熱組成物を、金網、プラスチックスなどの網状物に保持させる方法（特開昭53-84246号公報）、②活性炭繊維不織布などに塩化物、水など酸化助剤を含浸させたものにアルミ箔などの金属箔を重ね合わせる方法（特開昭63-37181号公報）、③酸化助剤を含浸させた和紙の上に発熱剤を散布した後、これを加圧してシート状に成型する方法（実開昭64-42018号公報）、④植物系繊維を含む熱融着繊維製不織布を複数枚重ね合わせ、その中に化学発熱剤を分散させる方法（特開平2-142561号公報）、⑤繊維が不規則に積層されて多数の微細な空隙のあるシート状の支持体に発熱剤を分散保持させる方法（特開平3-152894号公報）などがある。

発明が解決しようとする技術的課題

しかしながら、これらにはシート状発熱体の製造上、あるいは得られた発熱体としてそれぞれ次のような問題点がある。

①金網、プラスチックなどの網状物に保持させた場合には、シート状になったとしても剛性が大きくなり、実用的な柔らかさが得られず、しかも、発熱組成物の粉末が離脱しやすい。

②酸化助剤を含浸させた活性炭纖維不織布等にアルミ箔などの金属箔を重ね合わせたものは粉末に比べて金属の表面積が著しく小さいため、優れた発熱性能が得られず、また、枚数を増やすと厚みが増し、柔軟性がなくなる。

③また、紙の上に発熱剤を散布し、加圧してシート状としたものは、折り曲げや振動などによって、発熱剤が容易に剥がれるため、実用的でない。

④植物纖維の保水性と合成纖維の熱融着性を利用した複数枚の不織布の組み合せは、構成および加工が複雑となるばかりでなく、熱融着性纖維の種類、混紡量などによっては不織布同士が接着されない場合があるほか、熱融着された場合には強固な網状構造となるために、シート状物の柔軟性がないという実用上の問題点がある。

⑤また、纖維が不規則に積層されて多数の微細な空隙のあるシート状の支持体に発熱組成物を分散保持させる方法は、空隙内に均一に分散保持しうる点で優れた方法である。しかしながら、鉄粉を保持させた後、活性炭などのけん濃液を散布するので、発熱組成物全体が均一に混合された状態で保持させることが難しいなどの不都合があった。

このように、シート状発熱体の製造において、発熱組成物を均一に分散保持することが容易であるとともに、粉体の洩れ出ることがなく、柔軟な発熱体及びその製造方法の開発が強く望まれていた。

発明の概要

本発明者らは、これらの課題を解決し、発熱組成物が確実に保持されて移動することがなく厚みが薄く柔軟で、しかも優れた発熱性能を有するシート状発熱物

を得るべく研究を重ねた結果、多数の空隙を有する不織布の下面を水で湿らせたのち、発熱組成物粉体を該不織布の上面から散布保持させることにより、目的を達成しうることを見いだし、本発明に到達した。

すなわち、本発明は①多数の空隙を有する不織布aの下面に水を付着せしめたのち、上面に発熱組成物粉体を散布して空隙内に保持させ、次に該不織布aの上面に不織布bを重ね合わせ、型圧縮機で圧縮してなるシート状物に、水または無機電解質水溶液を含浸させたたことを特徴とするシート状発熱体及び製造方法、②多数の空隙を有する不織布aの下面および／または不織布cの上面に水を付着せしめ、不織布aの下面に不織布cを重ね合わせ、不織布aの上面に発熱組成物粉体を散布して空隙内に保持させ、次に該不織布aの上面に、不織布bを重ね合わせ、型圧縮機で圧縮してなるシート状物に、水または無機電解質水溶液を含浸させたことを特徴とするシート状発熱体及び製造方法、③不織布a、不織布b、及び／または不織布c、不織布a、不織布bの組み合わせからなる複数層の不織布が水の付着力若しくは水の付着力と圧縮力で重ね合わされ、該不織布の少なくとも一層に発熱組成物が保持されたことを特徴とするシート状発熱体、及びこの製造方法である。

本発明は、発熱組成物を不織布aに保持させる際、不織布aの下面を湿らせ、上面から発熱組成物粉体を散布することにより、粉体が不織布に均一に保持されて漏れ出しがなく、不織布bなどを重ね合わせて圧縮することによって、不織布どうしが剥がれたりすることがなく、シート状としての形状固定が確実に行われ、薄型で、柔軟性のあるシート状発熱体が得られるようになった。

図面の簡単な説明

図1は、シート状発熱体1の断面図。

図2は、シート状発熱体1'の断面図。

図3は、本発明を実施するための工程図の例1。

図4は、本発明を実施するための工程図の例2。

図5は、本発明を実施するための工程図の例3。

図6は、発熱特性図。

図7は、シート状貼るタイプかいろの断面図。

発明の実施の形態

本発明は、人体の保温のほか、動植物の保温、食品の加熱保温、さらには機械器具の加熱保温などに利用される発熱体及びその製造方法に適用される。

本発明における不織布は、多数の空隙を有する不織布であり、後述する発熱組成物の原料のうち、粉体状で使用する原料の混合物（以下組成物粉体と記す）をその空隙中に保持しうるとともに、保水能力の大きいものであり、その素材としてはパルプ、綿、麻等の植物纖維、レーヨンなどの再生纖維を主体とするものが用いられる。このほか、植物纖維や再生纖維に、ナイロン、ポリエステル、アクリル、ポリオレフィンなどの合成纖維を多少含む物を使用することを妨げない。これらの内でも、保水性が大きいとともに圧縮してシート状物に成形するに際して加熱した場合においても熱融着を生ぜずシート状物の柔軟性を保持しうる点などから、纖維成分として植物纖維と再生纖維の合計量が95%以上で構成された不織布であることが好ましく、より好ましくは、パルプ、綿、麻、レーヨンなどを98%以上含む不織布である。

不織布aの製法に特に制限はないが、纖維素材の絡み合いで形成されたものであってもよく、あるいはバインダーとして少量の接着剤、合成樹脂などを用いて形成されたものであってもよい。また不織布aの空隙率は大なるものほどその空隙中への組成物粉体の分散が容易であるが、大きくなりすぎると粉体の漏れを生じることなどから、通常は70~99.5%、好ましくは80~99%である。

不織布aの厚さとしては、発熱組成物の保持量および不織布aの空隙率によつても異なるが通常は0.5~25mm、好ましくは1~10mmである。またその坪量は、通常は5~200g/m²、好ましくは30~150g/m²である。

本発明においては、不織布aの上面に組成物原料を散布する際に、不織布aの下面に水を付着させた後、組成物原料を散布させる。不織布aの下面に水を付着させることにより、不織布aの空隙が大きい場合においても、濡れによる付着力で粉体を保持し、漏れを防ぐことができる。

不織布aの下面に付着せしめる水の量は、組成物粉体が湿りにより不織布aの下面から洩れ出るのを防止できればよく、不織布aの坪量、厚さ、材質などによつても異なるが、通常は、 $10 \sim 200 \text{ g/m}^2$ 、好ましくは $20 \sim 120 \text{ g/m}^2$ である。

水を付着させる方法としては、水の付着量を調節しうるとともに、均一に付着させることができればよく、例えば不織布aの下面に水を噴霧する方法、ロールで水を付着させる方法などがある。

本発明において、組成物粉体を構成する原料としては、被酸化性金属粉、活性炭、保水剤などである。

なお、無機電解質については、固体のまま上記の原料に混合される場合には組成物粉体の一成分となり、一方、シートの形成後などに水溶液の形で散布含浸させる場合には、組成物粉体に含まれない。

被酸化性金属粉としては鉄粉、アルミニウム粉などであるが、通常は鉄粉が用いられ、還元鉄粉、アトマイズド鉄粉、電解鉄粉などである。

活性炭は反応助剤のほか保水剤としても使用され、通常は椰子殻炭、木粉炭、ピート炭などである。

無機電解質としては、アルカリ金属、アルカリ土類金属、重金属の塩化物、およびアルカリ金属の硫酸塩などが好ましく、例えば、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化カルシウム、塩化マグネシウム、塩化第二鉄、硫酸ナトリウムなどが用いられる。

保水剤としては、真珠岩粉末、バーミキュライト、高分子保水剤、などが用いられるが、好ましくは高分子保水剤である。

組成物粉体の粒度は、通常は60メッシュ以下、好ましくは100メッシュ以下のものを50%以上含むものなどである。

発熱組成物は上記の組成物粉体にさらに組成物粉体に水または無機電解質水溶液が添加混合されたものである。発熱組成物全体としての配合割合は不織布の性状、目的とする発熱性能などによって異なり一概に特定はできないが、例えば被酸化性金属粉100重量部に対し、活性炭が5~20重量部、無機電解質が1.5~10重量部、水が25~60重量部である。

この他、所望により、さらに真珠岩粉末、バーミキュライト、高分子保水剤な

どの保水剤や水素発生抑制剤、固結防止剤などを混合することもできる。

これらの内、水または、水と無機電解質はシート状に成型後に供給される。

発熱組成物を不織布aの空隙中に保持させる方法としては例えば、①鉄粉、活性炭、無機電解質など粉体原料の混合物を不織布aの上に散布し、振動を与えて空隙に進入させ保持させてもよく、あるいは②鉄粉、活性炭など無機電解質を除いた粉体原料の混合物を不織布aの上に散布し、振動を与えて空隙に進入保持させ、無機電解質は、シート状に成型後塩水溶液として散布する方法であってよい。また、①、②いずれの場合においても、振動を与える方法のほか、不織布aの下側から吸引する事によっても粉体の分散保持をはかることができる。

これらのうちでも無機電解質を全体に均一に分散させうる点などから②の方法が好ましい。

このように、不織布aの下面に水を付着させたのち粉体組成物を散布保持させることにより、組成物粉体が不織布aの下面部分に濡れによる付着力で止められる結果、組成物粉体の分布は不織布aの下面から上面かけて多くなる傾向を有する。

不織布に対する発熱組成物の保持量は、不織布の厚さ、目的とする発熱体の厚さ、および所望の発熱性能等に応じて定められるが、通常は支持体1m²当たり150～10000g、好ましくは1000～5000gである。

保持量が150gよりも少ないと、発熱温度、発熱持続時間が低下し、一方、保持量が10000gよりも多くなると発熱体の厚みが増し、薄型で柔軟なシートの形成が困難となる。

不織布bとしては、不織布aの上面に残存している組成物粉体を保持するとともに、上面から組成物粉体の洩れ出るのを防ぐためのものであり、水分保持能力が大であるとともに、熱融着性を有しないものが好ましく、その素材としては不織布aと同様にバルブ、綿、麻、レーヨンなどから形成された不織布である。

また不織布bの空隙率が大きすぎる場合は粉体が漏れでる恐れがあることから、不織布aよりも幾分小さめであることが望ましく、通常は60～99%、好ましくは70～98%である。

不織布bの厚さは、不織布bの空隙率、および組成物粉体の保持量によっても異なるが通常は0.1～10mm、好ましくは0.5～5mmである。また坪量

は、通常は5～150g/m²、好ましくは20～100g/m²である。

本発明において、組成物粉体を保持した不織布a、不織布bの積層物は、圧縮機により圧縮され、シート状に加工される。

圧縮は組成物粉体を保持した不織布aと不織布bが重ね合わされた状態でプレス機、または加圧ロールを通すことにより行うことができる。

圧縮は、平面あるいは平ロールで行うこともできるが、圧縮で得られたシート状物が不織布a、不織布bに剥がれたりすることがないよう、形状固定効果を上げるために圧縮面に突起状物、例えば、波状、亀甲状、リング状、水玉状、編目模様状などのエンボス面とすることが好ましい。

また圧縮の際、加熱して行うこともできる。加熱圧縮の場合には、湿潤加熱により形状固定がより一層確実に行われる利点がある。

圧縮の際の、温度、圧力条件としては、不織布a、不織布bの材質および組成物粉体の保持量などによって異なり、一概に特定はできないが、例えばエンボス面を有する加熱ロールによる場合は、通常は常温～300°C、線圧0.5～300kg/cm程度である。これによって積層物が圧縮された状態で形状固定され、薄型のシート状となる。

シート状発熱体の厚さは、目的とする発熱性能、用途などによって選ばれるが、シート状としての特性を活用できるよう、なるべく薄くなるように設計され、通常は6mm以下、好ましくは4mm以下である。また、大きさについては、使用目的に応じて適宜の大きさに切断される。

シート状物への水、または無機電解質水溶液を含浸させる量は、発熱組成物の組成割合として設定された水、または水と無機電解質の合計量であり、これらは噴霧、またはロール添着などによって供給される。

このようにして得られたシート状発熱体は、その状態のまま、あるいは使用目的に応じた発熱特性が得られるように、通気孔が設けられたポリエチレンと不織布とのラミネートフィルム、または微細孔を有する通気性フィルムからなる袋などに収納し、さらに保存のため非通気性の袋に密封し、かいろや医療用の発熱袋として使用される。

そのほか、動植物の保温、食品の加熱保温、機械器具類の加熱保温などにも使用することができる。

本発明において、不織布aに組成物粉体を保持させる際、不織布aの空隙が大きい場合においても、粉体が不織布aから脱落することを確実に防止するなどの目的で、不織布aの下面に目の細かな不織布cを重ね合わせることもできる。

不織布cの素材としては、例えばバルブ、綿、麻、レーヨン、などの繊維を主成分とするものであり、バルブ、綿、麻、レーヨンなどの不織布およびティッシュペーパーなどの紙状物である。

不織布cの坪量は、通常は $5 \sim 150 \text{ g/m}^2$ 、好ましくは $10 \sim 100 \text{ g/m}^2$ である。

また、不織布aの下面に不織布cを重ね合わせる際に、不織布aの下面に水を付着させてもよく、不織布cの上面に付着させてもよく、また、両者に付着させて重ね合わせることもできる。このように不織布aと不織布cとを湿らせた状態で重ね合わせることにより、濡れによる付着力で両者が密接して重ね合わされ、接着剤を必要としない大きな利点がある。

不織布に付着させる水の量は、通常は $10 \sim 200 \text{ g/m}^2$ 、好ましくは $20 \sim 150 \text{ g/m}^2$ である。

このように不織布aと不織布cとを湿らせた状態で重ね合わせることにより、濡れによる付着力で両者が密接して重ね合わされ、接着剤を用いずにシート状物成形ができる大きな利点がある。

また本発明において、不織布aの上面に不織布bを重ね合わせる際、不織布bの下面に水を付着させたのち重ね合わせることもできる。不織布bに水を付着させる方法は、水の噴霧またはロール付着などで行うことができ、その付着させる量は、通常は $15 \sim 300 \text{ g/m}^2$ 、好ましくは $30 \sim 200 \text{ g/m}^2$ である。

また、不織布bに水を付着させることに代えて不織布aの上面、または不織布aと不織布bの両者に付着させることもできる。不織布aの上面に水を付着させる場合は、付着させる方法によっては組成物粉体の一部が飛散するおそれがあることから不織布bに付着させる方法が好ましい。

このように水を付着させて不織布aと不織布bを重ね合わせた場合は、濡れによる付着力で不織布同士が密接して重なり、発熱組成物粉体原料を粉こぼれなしに保持できるだけでなく、圧縮機への導入がスムーズに行われるほか、加熱圧縮を行う場合には、湿潤加熱効果により形状固定がより確実に行われる大きな利点

を有する。

本発明において、不織布a、不織布bからなるシート状物、不織布a、不織布c、不織布bからなるシート状物は水の付着力、および圧縮による付着力で重ね合わされたシート状物である。

またこれらのシート状発熱体を複数重ね合わせることにより、シート状発熱体が複数層重ね合わされたものとすることもできる。さらに、シート状物の製造工程中で不織布c／不織布a／不織布b／不織布a／不織布bのように積層し、あるいは不織布c／不織布a／不織布a／不織布a／不織布bのように積層し、主として不織布a部分に組成物粉体を保持させた物とすることもできる。

このように複数層重ね合わせることにより、任意の厚さの発熱体とする事ができる。これらは、複数の不織布が水の付着力、または水の付着力と圧縮の付着力で重ね合わされたものであるとともに、少なくともその一層に発熱組成物粉体が保持された発熱体であって、強固な三次元網状構造を有しないことから、柔軟性を保持しうる点で優れた発熱体である。

好適な実施例

次に本発明を図面によって例示し、さらに具体的に説明する。なお、本発明は、実施例に限定されるものではない。

図1は本発明で得られたシート状発熱体1の断面図である。

図2は第1図とは態様の異なるシート状発熱体1'の断面図である。2は不織布a、3は不織布bを示す。4は不織布a(2)に保持されている発熱組成物、5は不織布b(3)に保持されている発熱組成物を示す。6は不織布cを示す。

図3は本発明の実施する場合の工程の例1を示すものである。図3中の7は本発明で用いられる不織布a(2)のロール、8は不織布b(3)のロールである。不織布a(2)は水噴霧部9にて下面に水が付着され、ロール部10を経たのち、粉体充填部11にて組成物粉体が散布されるとともに、振動が与えられて、不織布a(2)の空隙中に発熱組成物が保持される。

次に、不織布b(3)はロール部13で重ね合わされ、さらに圧縮部14で加熱圧縮され、切断部15にて所望の大きさに切断され、塩水散布部16にて無機

電解質水溶液が散布されて、シート状発熱体1となる。

図4、図5には、本発明において不織布a(2)の下面に不織布c(6)を重ね合わせて実施する場合についての工程の例2、例3を示した。

このようにして得られたシート状発熱体は、使用目的に応じて、通気性を調整した袋に入れ、さらには非通気性の袋に密封するなどの方法を講じて、かいいろや医療用具などとされる。

図7には、本発明によるシート状発熱体を応用した貼るタイプかいいろの断面図の例を示した。19は内袋、20は粘着剤層、21は剥離紙、22は外袋を示す。

実施例1

図3に示す装置において、不織布として厚さ約1.9mm、坪量57g/m²、空隙率97.9%の木材パルプ製の不織布(ハビックス(株)製、Jソフト)を12.3m/minの速度で送るとともに、不織布の下面に水を35g/m²の割合で均一に噴霧した。次に、鉄粉90部、活性炭8部、高分子保水剤2部の混合物を1100g/m²の割合で不織布の上面から散布するとともに、不織布に上下振動を与えて不織布の空隙中に保持させた。次にこの不織布の上面に、厚さ1.1mm、坪量40g/m²、空隙率97.6%の木材パルプ製不織布(本州製紙(株)製、キノクロス)を重ね合わせたのち、ロール面には縞模様状のエンボスが設けられており、195℃、線圧40kg/cmにセットされたロール加熱圧縮機に通し、シート状とした。

次に、シート状物を、8.5cm×12.5cmの大きさに切断した。このようにしたのち、食塩8.5部、水91.5部が混合された食塩水溶液を、520g/m²の割合で散布し、厚さ約2mmのシート状発熱体を得た。この発熱体は、柔軟で、しかも発熱組成物の脱落を生じなかった。この発熱体を片面が透湿度350g/m²dayのポリプロピレン製微多孔膜とナイロン不織布の複合シート、片面がポリエチレンフィルムとナイロン不織布のラミネートフィルムで構成された偏平状の内袋に収納してシート状発熱袋とした。このものをさらに非通気性の外袋に密封し、保存した。

2日後に、シート状発熱袋を外袋から取り出して室温20℃、相対湿度65%の室内で、JIS S-4100の発熱試験法に基づいて発熱性能の測定をおこ

なった。その結果、図6に示したような発熱性能が得られた。

すなわち、8.5分で40℃を超え、70分後には約52℃に達した。そして40℃以上の発熱持続時間は約10時間であった。

また、このシート状発熱袋を外袋から取り出し、人体に装着した場合には、約12時間にわたり快適な温度を持続し、この間つねに柔軟なシート状が維持された。

実施例2

図4に示す装置において、不織布として厚さ約1.9mm、坪量57g/m²、空隙率97.9%の木材パルプ製の不織布（ハピックス（株）製、Jソフト）を12.3m/minの速度で送るとともに、不織布の下面に水を40g/m²の割合で均一に噴霧した。次に、坪量30g/m²のティッシュペーパを不織布の下面に重ね合わせたのち、鉄粉90部、活性炭8部、高分子保水剤2部の混合物を1100g/m²の割合で不織布の上面から散布するとともに、不織布に上下振動を与えて不織布の空隙中に保持させた。次にこの不織布の上面に、厚さ1.1mm、坪量40g/m²、空隙率97.6%の木材パルプ製不織布（本州製紙（株）製、キノクロス）を、その下面に水を60g/m²の割合で付着させたのち重ね合わせた。

そのほかは実施例1と同様にしてシート状発熱体を得た。

この発熱体は、柔軟で、しかも発熱組成物の脱落を生じなかった。この発熱体を片面が透湿度350g/m²dayのポリプロピレン製微多孔膜フィルムとナイロン不織布の複合シート、片面がポリエチレンとナイロン不織布のラミネートフィルムで構成された偏平状の内袋に収納してシート状発熱袋とした。このものをさらに非通気性の外袋に密封した。

2日後に、シート状発熱袋を外袋から取り出して実施例1と同じ方法で発熱性能を測定した。その結果、9分で40℃を超え、65分後には52℃に達した。そして40℃以上の発熱持続時間は約11時間であった。

また、このシート状発熱袋を外袋から取り出し、人体に装着した場合には、約12時間にわたり快適な温度を持続し、この間つねに柔軟なシート状が維持された。

実施例3

図5に示す装置を用いて、不織布（Jソフト）の下面に水を噴霧することにかえて、坪量 30 g/m^2 のティッシュペーパの上面に 30 g/m^2 の水を噴霧して湿らせたのち、不織布（Jソフト）の下面に重ね合わせたほかは、実施例2と同様にしてシート状発熱体を得た。

この発熱体は、柔軟で、しかも発熱組成物の脱落を生じなかった。

実施例4

図4に示す装置において、不織布として厚さ約 1.2 mm 、坪量 40 g/m^2 の木材パルプ製の不織布（本州製紙（株）製、キノクロス）を 12.3 m/m in の速度で送るとともに、不織布の下面に水を 40 g/m^2 の割合で均一に噴霧した。次に、坪量 27 g/m^2 のティッシュペーパを不織布の下面に重ね合わせたのち、鉄粉90部、活性炭8部、高分子保水剤2部の混合物を 1430 g/m^2 の割合で不織布の上面から散布するとともに、不織布に上下振動を与えて不織布の空隙中に保持させた。次にこの不織布の上面に、厚さ約 1.5 mm 、坪量 60 g/m^2 の木材パルプ製不織布（本州製紙（株）製、キノクロス）を、その下面に水を 60 g/m^2 の割合で付着させたのち重ね合わせ、ロール面には縞模様状のエンボスが設けられており、 200°C 、線圧 166 kg/cm にセットされたロール加熱圧縮機に通し、シート状とした。

このシート状物の柔軟性の測定として、シート状物から幅 25 mm 、長さ 88 mm の試験片を切り取り、JIS L-1096に規定するガーレ法、曲げ反発力試験器を使用して、シート状物の曲げ反発力を測定した。

また、シート状物に食塩8.5部、水91.5部が混合された食塩水を 608 g/m^2 の割合で散布したのち直ちに試験片を切り取り、曲げ反発力を測定した。その結果、食塩水散布前の曲げ反発力は 1217 mgf 、また食塩水散布後の曲げ反発力は 1450 mgf であった。

次に、食塩水の散布量を 608 g/m^2 とした他は、実施例1と同様にしてシート状発熱体を得た。

この発熱体は、柔軟で、しかも発熱組成物の脱落を生じなかった。この発熱体を片面が透湿度 $350\text{ g/m}^2\text{ day}$ のポリプロピレン製微多孔膜フィルムとナイロン不織布の複合シート、片面がポリエチレンとナイロン不織布のラミネートフィルム上にさらに粘着剤層および離型紙が重ねられた複合シートから構成された

偏平状の内袋に収納してシート状発熱袋とした。このものをさらに非通気性の外袋に密封した。

2日後に、シート状発熱袋を外袋から取り出して実施例1と同じ方法で発熱性能を測定した。その結果、8分で40℃を超え、65分後には52℃に達した。そして40℃以上の発熱持続時間は約12時間であった。

また、このシート状発熱袋を外袋から取り出し、人体に装着した場合には、約12時間にわたり快適な温度を持続し、この間つねに柔軟なシート状が維持された。

比較例1

図4に示す装置において、不織布として厚さ約2.5mm、坪量38g/m²、空隙率約98.7%のポリエステル50%、熱融着ポリエステル50%からなる不織布（丸三産業（株）製、エスティメルティ）を12.3m/minの速度で送るとともに、不織布の下面に水を40g/m²の割合で均一に噴霧した。次に、坪量27g/m²のティッシュペーパを不織布の下面に重ね合わせたのち、鉄粉90部、活性炭8部、高分子保水剤2部の混合物を1430g/m²の割合で不織布の上面から散布するとともに、不織布に上下振動を与えて不織布の空隙中に保持させた。次にこの不織布の上面に、厚さ約1.5mm、坪量60g/m²の木材パルプ製不織布（本州製紙（株）製、キノクロス）を、その下面に水を60g/m²の割合で付着させたのち重ね合わせ、ロール面には縞模様状のエンボスが設けられており、200℃、線圧166kg/cmにセットされたロール加熱圧縮機に通し、シート状とした。

このシート状物について、実施例4と同様にして柔軟性を測定した。その結果、食塩水散布前での曲げ反発力は2647mgf、また食塩水散布後の曲げ反発力は2267mgfであった。

次に、実施例4と同様にしてシート状発熱体を得た。

この発熱体は、発熱組成物の脱落を生じないが、実施例4のシート状発熱体にくらべて硬く柔軟性が低かった。

この発熱体を片面が透湿度350g/m²dayのポリプロピレン製微多孔膜フィルムとナイロン不織布の複合シート、片面がポリエチレンとナイロン不織布のラミネートフィルムで構成されさらに粘着剤層および離型紙が重ねられた複合シ

ートから構成された偏平状の内袋に収納してシート状発熱袋とした。このものをさらに非通気性の外袋に密封した。

2日後に、このシート状発熱袋を外袋から取り出し、人体に装着した場合には、快適な温度を持続するとともに、シート状が維持されたが、常に硬く、違和感が感じられた。

請求の範囲

1. 複数の空隙を有し、下面に水が付着された第1の不織布と、この不織布の上面から散布され、不織布の内部の空隙内に保持された発熱組成物粉体と、前記第1の不織布の上面に重ねられた第2の不織布と、を有し、さらにこれら不織布が型圧縮機で圧縮されてなるシート状物を備え、さらに、このシート状物に、水または無機電解質水溶液を含浸させたシート状発熱体。

2. 第1の不織布と、この不織布の下面に重ねられた第3の不織布と、第1の不織布の上面に重ねられた第2の不織布と、第1の不織布の上面から不織布の空隙内に保持された発熱組成物粉体とを備え、第1の不織布の下面と第3の不織布の上面とが水の付着力により付着され、さらに、第1の不織布の上面に、第2の不織布を重ね合わせ、型圧縮機で圧縮されて得られたシート状物と、

このシート状物に含浸された水又は無機電解質水溶液とを備えるシート状発熱体。

3. 複数の不織布が互いに水の付着力若しくは水の付着力と圧縮力で重ね合わされ、少なくと一つの不織布の空隙内に発熱組成物を保持されたことを特徴とするシート状発熱体。

4. 第1の不織布がパルプ、綿、麻、レーヨンから選ばれる繊維を主成分とし、空隙率が60～99.5%、厚さが0.5～25mm、坪量が5～200g/m²である請求項1又は2のいずれか1項記載のシート状発熱体。

5. 第2の不織布及び／又は第3の不織布が、パルプ、綿、麻、レーヨンから選ばれる繊維を主成分とし、坪量が5～150g/m²である請求項1又は2記載のシート状発熱体。

6. 発熱組成物粉体が鉄粉、活性炭または鉄粉、活性炭、無機電解質を主成分とし、空気中の酸素と接触して発熱するものの固体成分を含む請求項2乃至5のいずれか1項記載のシート状発熱体。

7. 第1の不織布と第2の不織布とを重ねるに際し、第1の不織布の上面および／または第2の不織布の下面に水を付着せしめた請求項1又は2記載のシート状発熱体。

8. 付着させる水の量が10～200g/m²である請求項5記載のシ-

ト状発熱体。

9. 不織布の圧縮面に圧縮ロールのエンボス面によって構成された凹凸面を有する請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項記載のシート状発熱体。

10. 複数の空隙を有する第 1 の不織布の下面に水を付着せしめたのち、上面に発熱組成物粉体を散布して空隙内に保持させ、次に前記第 1 の不織布の上面に第 2 の不織布を重ね合わせ、型圧縮機で圧縮してなるシート状物に、水または無機電解質水溶液を含浸させたことを特徴とするシート状発熱体の製造方法。

11. 複数の空隙を有する第 1 の不織布の下面および／または第 3 の不織布の上面に水を付着せしめ、第 1 の不織布の下面に第 3 の不織布を重ね合わせ、第 1 の不織布の上面から発熱組成物粉体を散布して前記空隙内に保持させ、次に第 1 の不織布の上面に、第 2 の不織布を重ね合わせ、型圧縮機で圧縮してなるシート状物に、水または無機電解質水溶液を含浸させたことを特徴とするシート状発熱体の製造方法。

12. (第 1 の不織布及び第 2 の不織布)、又は、(第 1 乃至第 3 の不織布)の組み合わせからなる複数層の不織布が水の付着力若しくは水の付着力と圧縮力で重ね合わされ、少なくと一つの不織布の空隙内に発熱組成物を保持されたことを特徴とするシート状発熱体の製造方法。

13. 第 1 の不織布がバルブ、綿、麻、レーヨンから選ばれる繊維を主成分とし、空隙率が 60 ~ 99.5 %、厚さが 0.5 ~ 25 mm、坪量が 5 ~ 200 g / m² である請求項 10 乃至 12 のいずれか 1 項記載のシート状発熱体の製造方法。

14. 第 2 の不織布、及び／又は、第 3 の不織布が、バルブ、綿、麻、レーヨンから選ばれる繊維を主成分とし、坪量が 5 ~ 150 g / m² である請求項 10 乃至 12 のいずれか 1 項のシート状発熱体の製造方法。

15. 発熱組成物粉体が鉄粉、活性炭または鉄粉、活性炭、無機電解質を主成分とし、空気中の酸素と接触して発熱するものの固体成分を含む請求項 10 乃至 12 のいずれか 1 項記載のシート状発熱体の製造方法。

16. 第 1 の不織布と第 2 の不織布とを重ねるに際し、第 1 の不織布の上面および／または第 2 の不織布の下面に水を付着せしめた請求項 10 乃至 12 のいずれか一項記載のシート状発熱体の製造方法。

17. 第1の不織布の下面および／または第2の不織布の上面に付着させる水の量が $10 \sim 200 \text{ g/m}^2$ である請求項16記載のシート状発熱体の製造方法。

18. 型圧縮機が少なくとも圧縮面の一面にエンボスを有するものである請求項10乃至12記載のいずれか1項記載のシート状発熱体の製造方法。

要 約

多数の空隙を有する不織布の下面に水を付着させた後、この不織布の上面に発熱組成物の粉体を散布保持させ、この不織布の上面に多数の空隙を有する他の不織布を重ね合わせ圧縮した後、水又は電解質水溶液を散布する。これにより、空気と接触することにより発熱する発熱組成物を用いた発熱体であって、発熱組成物の片寄りがなく、薄型で柔軟性を有し、しかも発熱特性が優れたシート状発熱体を提供する。

図1

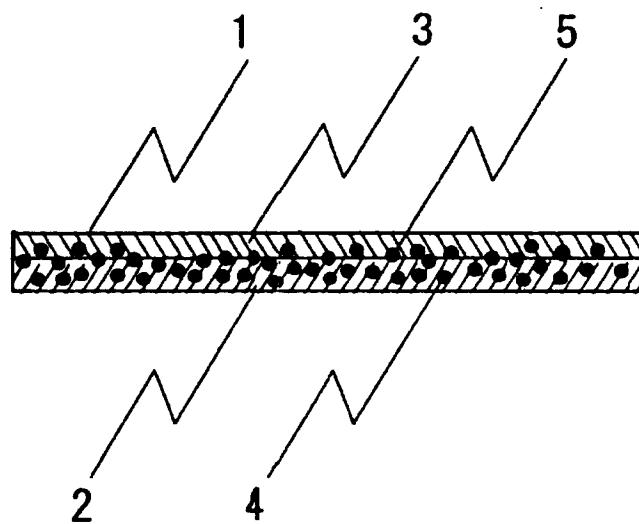


図2

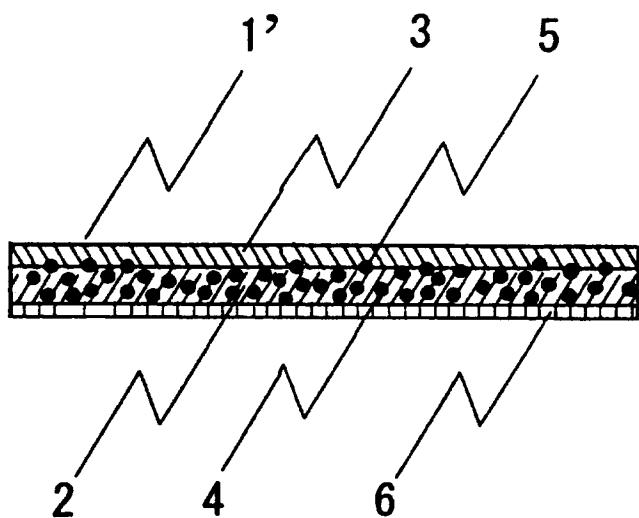


図3

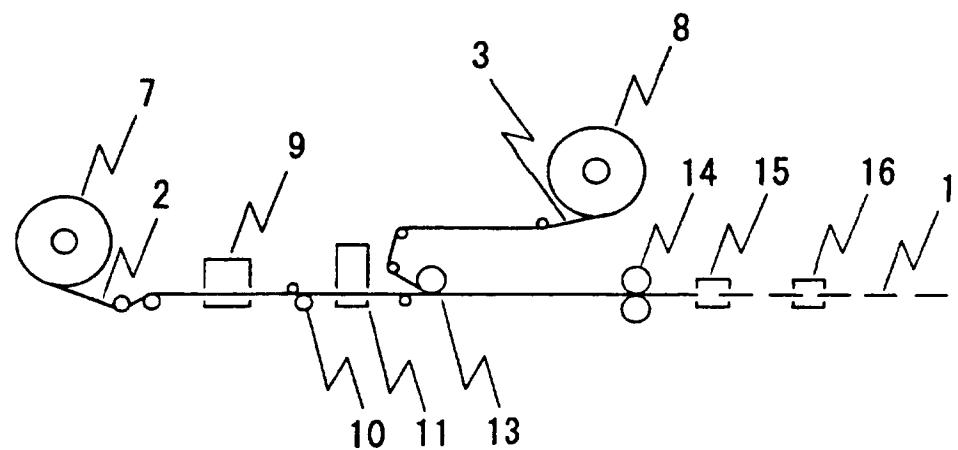


図4

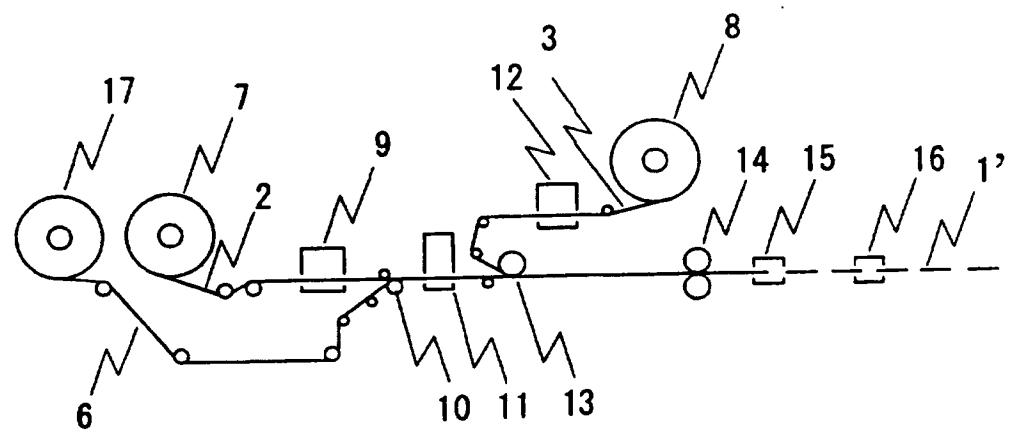


図5

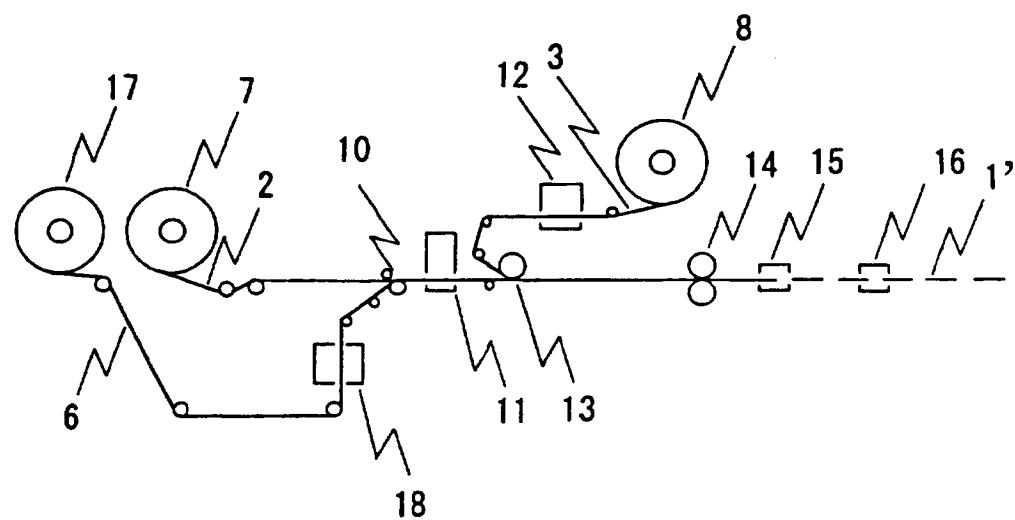


図6

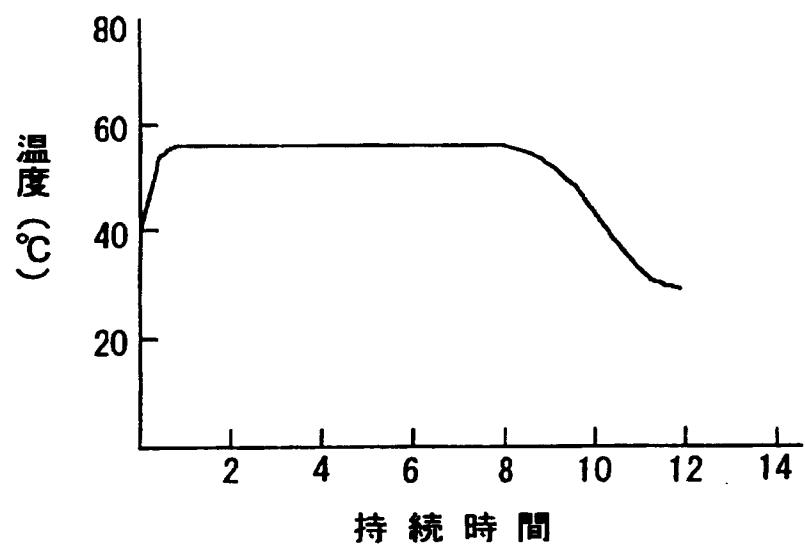
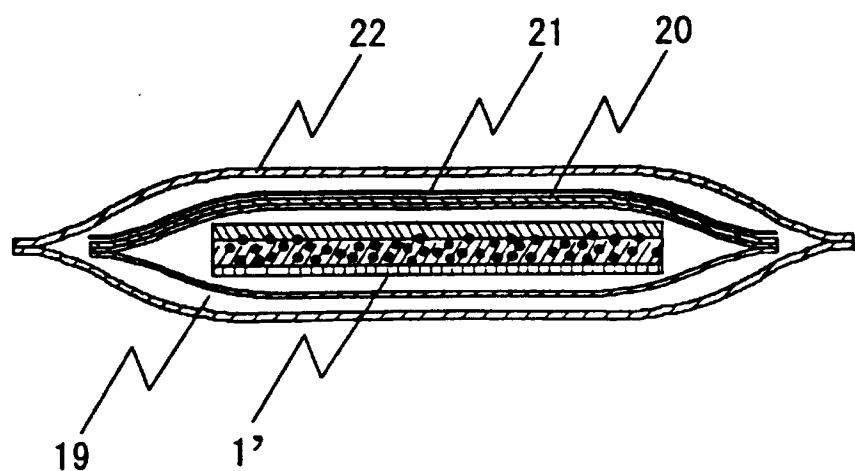


图 7



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP95/02108

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁶ A61F7/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl⁶ A61F7/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926 - 1995
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971 - 1995

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
EA	JP, 7-59809, A (Nippon Pionix K. K.), March 7, 1995 (07. 03. 95), Lines 37 to 47, column 3, lines 1 to 33, column 4 (Family: none)	1-9
A	JP, 2-142561, A (Takashi Seike), May 31, 1990 (31. 05. 90), Line 12, lower right column, page 1 to line 4, upper left column, page 2, line 9, upper left column, page 3, lines 4 to 13, upper right column, page 3, line 9, lower right column, page 3 (Family: none)	1-9

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

- * Special categories of cited documents:
- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search November 28, 1995 (28. 11. 95)	Date of mailing of the international search report December 19, 1995 (19. 12. 95)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP 95/02108

A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int. Cl. A61F7/08

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int. Cl. A61F7/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1995年
 日本国公報実用新案公報 1971-1995年

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
E A	J P, 7-59809, A(日本バイオニクス株式会社), 7. 3月. 1995(07. 03. 95), 第3欄第37-47行, 第4欄第1-33行 (ファミリーなし)	1-9
A	J P, 2-142561, A(清家 隆), 31. 5月. 1990(31. 05. 90), 第1頁右下欄第12行-第2頁左上欄第4行, 第3頁左上欄第9行, 第3頁右上欄第4-13行,	1-9

 C欄の続きを参考する。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日
若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献
(理由を付す)
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の
後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と
矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のため
に引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性
又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文
献との、当事者にとって自明である組合せによって進歩性
がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

28. 11. 95

国際調査報告の発送日

19.12.95

名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官(権限のある職員)

大橋賢一

4 C 9 3 6 1

電話番号 03-3581-1101 内線 3454

C(続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	第3頁右下欄第9行(ファミリーなし)	